

メタン・アンモニア法による 青酸合成研究

第2報, 製造法の相違による触媒能の変化等 について

佐々木 一雄・竹田 逸郎・遠藤 栄次

工学部応用化学科

I 緒 言

メタン・アンモニア法による青酸合成法において、アルミナ触媒を用いた場合には、相当地に優秀な成績をもたらすこと、第1報に掲げたとおりであるが、この触媒は、製造条件の相違によって、触媒能の上に著しい変化をもたらす模様である。従て例令工業用触媒として本アルミナ触媒を採用せんとしても、その最適製造条件の確立や、触媒としての適否判定法等が明確になっておらない際には、そこには一抹の不安があり、万全の策でないことは言う迄もない。

筆者等はアルミナ触媒製造に関する条件をいろいろ変化せしめて、かなり多くの触媒を造り、その性能試験を併行して行ってみたが、結果は多岐複雑であり、簡単には結論を纏め難いことを知った。ここでは同一原料を用い乍ら後処理を変えたり、或は原料のアルミニウム塩を変えて製造した触媒を用いて行った青酸合成試験結果の1部、並びにこれら触媒の価値判断乃至適否判定資料の一つとして、アンモニア・ガスの吸着能の大小を測定した結果の1部を掲げ、参考に供する次第である。

II 実 験

a), 青酸合成実験

i), 実験装置ならびに操作

本実験に関する実験装置ならびに操作は、第1報に掲げたとおりであるから、ここでは記載を省略する。

ii), 触媒製造法

第1報の場合と同様に、水溶性アルミニウム塩の水溶液にアンモニア水を注加し、白色ゲル状の沈澱を造り、洗滌、濾過して得たるケーキを $110^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{C}$ に乾燥し、破碎・篩分後、高温度例えば $300^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 又はそれ以上の高温に煅焼し、次に空気中の自然放冷、冷水又は沸騰水或は適当な溶液中に投入・急冷する等の後処理を行った。

iii), 実験結果

実験結果を取纏めると第1表に掲げたとおりである。

又第1表記載の触媒の製造条件を掲げると第2表に示したとおりである。

iv), 実験結果に対する考察

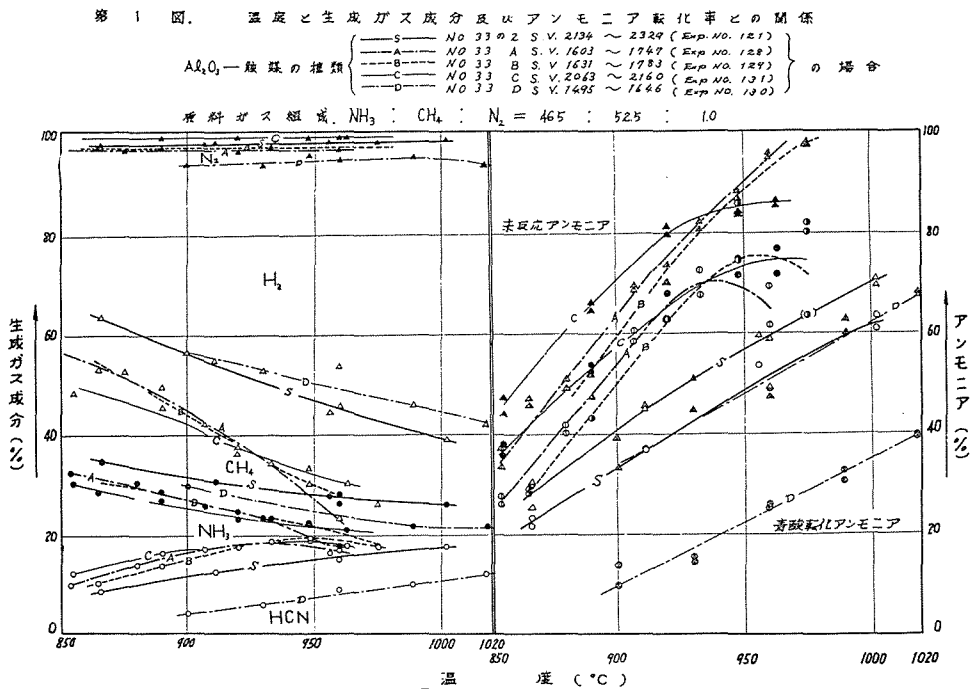
触媒33号のA, B, C, 及びDの各種類に関する実験結果について、横軸に触媒温度をとり、縦軸に生成ガス成分並に原料アンモニアの行方、即ち青酸転化率、未反応アンモニアや分解アンモニアの比率を求め、これらの間の関係を線図を表わすと第1図に示したとおりである。なお第1図中のS(実験番号121, 第1表中には掲げてない)は製造後の所謂後処

理を行わなかった触媒に関する結果である。

第2表, 各種触媒の製造条件

触媒番号	アルミニウム塩とその濃度(モル)	後 処 理
30	硝酸アルミニウム, 約 0.2	—
33. A	塩化アルミニウム, 0.6	300°C, 1 hr 煅焼後沸騰水中で6 hr 熟成
" . B	" , "	" , " " 12hr "
" . C	" , "	" , " " 18hr "
" . D	" , "	" , " , 2 N KOH 沸騰液中で4.5hr 熟成
35. b ₂	塩化アルミニウム, 0.2	300°C, 1 hr 煅焼後沸騰水中で2 hr 熟成
" . b ₄	" , "	" , " " 4 hr "
" . b ₆	" , "	" , " " 6 hr "
38. S	硫酸アルミニウム, 0.5	—
" . b ₃	" , "	300°C, 1 hr 煅焼後沸騰水中で3 hr 熟成
" . b ₆	" , "	" , " " 6 hr "
40	硫酸アルミニウム, 0.3	—

註 アルミナ・ゲル製造用アンモニア水の濃度は, 何れも約12%のものをを用いた。



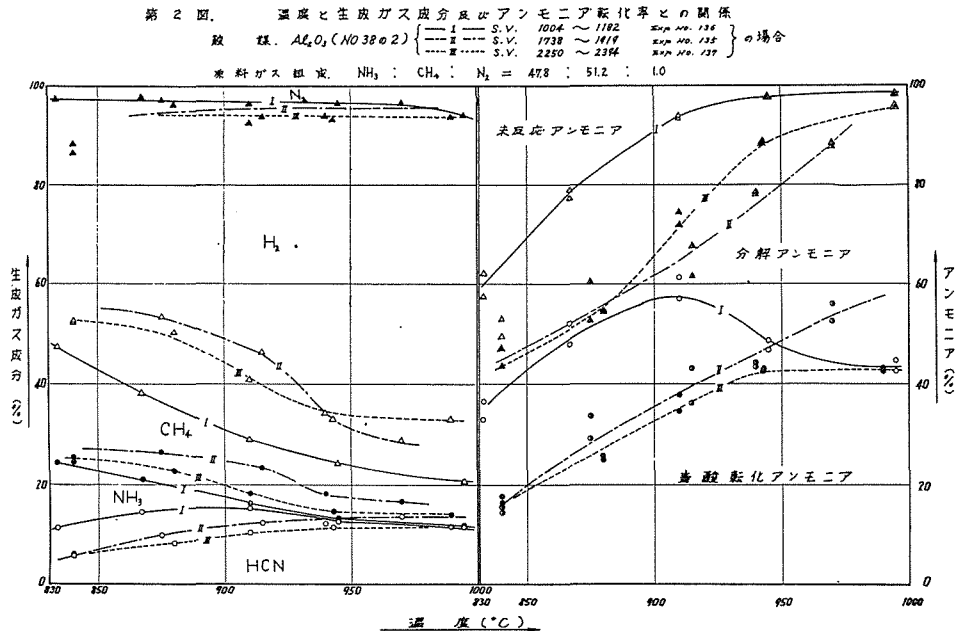
而して第1図によれば, 沸騰水中の処理, 換言すれば 100°C 内外の温度で水中での熟成は, 本触媒の活性増大をもたらす模様であり, 他の触媒についての結果の吟味によっても, 略同様な傾向のあることを認めうる訳である。

第1表 メタン・アンモニア法による青酸合成試験結果

(昭和32年10月16日～昭和32年12月6日)

実験 番号	触 媒 の 種 類 及び使用前の 体 積 (c.c.)	触媒 温度 (°C)	原料ガス の 流 速 (<i>l/hr</i> -cm ²)	空 間 速 度 (<i>l</i> / <i>l</i> -hr)	空 時 得 量 (<i>kg</i> / <i>l</i> -hr)	原料ガスの組成 (%)			生 成 ガ ス の 組 成 (%)					青酸得率及びアンモニア 分解率等 (%)				備 考
						NH ₃	CH ₄	N ₂	HCN	NH ₃	CH ₄	H ₂	N ₂	$\frac{c}{a}$	$\frac{c}{a-b}$	$\frac{b}{a}$	$100-\frac{b+c}{a}$	
126	Al ₂ O ₃ 硝酸アルミニウム より製造 30号 10cc	869	9.86	2241	0.194	46.1	52.9	1.0	6.0	23.4	30.4	30.6	9.6	15.5	42.4	62.2	22.3	12.88
		892	10.10	2298	0.278	46.3	52.7	1.0	7.3	20.0	31.9	33.8	7.0	21.7	54.0	59.3	19.0	18.44
		914	9.22	2096	0.310	46.1	52.9	1.0	8.3	11.4	23.4	43.2	13.7	26.6	42.0	39.4	34.0	31.96
		936	9.52	2162	0.351	45.9	53.1	1.0	8.5	6.3	20.4	50.0	14.8	29.3	37.5	21.8	48.9	19.97
127	同 上	855	5.56	1426	0.169	46.5	52.5	1.0	7.3	16.5	30.4	42.6	3.2	21.1	52.6	47.7	31.2	26.76
		890	5.22	1339	0.333	47.0	52.0	1.0	13.5	14.1	20.0	46.3	6.1	43.9	81.6	45.9	10.2	35.36
		920	4.69	1204	0.303	46.7	52.3	1.0	12.8	3.5	18.1	55.3	10.3	44.8	51.0	12.2	43.0	36.17
		942	5.20	1333	0.313	46.9	52.1	1.0	11.0	6.8	14.3	58.4	9.5	41.6	55.9	26.6	31.8	31.16
128	Al ₂ O ₃ 塩化アルミニウム より製造 33号A 10.7cc	868	8.29	1747	0.259	46.3	52.7	1.0	9.2	22.5	23.6	37.4	7.3	26.6	75.8	64.9	8.5	20.72
		872	8.18	1721	0.392	46.8	52.2	1.0	13.2	16.5	22.2	45.9	2.2	40.5	81.8	50.5	9.0	25.43
		907	7.69	1620	0.540	46.6	52.4	1.0	16.7	8.7	15.2	58.5	0.9	59.3	85.9	31.0	9.7	64.02
		933	7.80	1641	0.645	46.6	52.4	1.0	18.1	4.8	10.9	62.4	3.8	69.9	86.0	18.6	15.9	61.88
129	同 上 33号B 10cc	960	7.61	1603	0.586	46.4	52.6	1.0	16.1	1.1	5.7	72.0	5.1	65.5	71.7	4.6	66.6	61.28
		865	8.01	1761	0.281	46.7	52.3	1.0	9.6	18.2	25.1	39.5	7.6	28.5	61.9	53.9	17.3	23.28
		890	8.11	1783	0.442	46.2	52.8	1.0	13.2	14.9	20.8	47.9	3.2	44.5	89.9	50.9	4.6	39.90
		920	7.55	1658	0.618	46.0	53.0	1.0	17.2	7.2	12.6	59.0	4.0	66.2	95.5	28.1	5.7	55.38
130	同 上 33号D 10cc	948	7.42	1631	0.669	45.9	53.1	1.0	18.9	2.9	8.0	65.5	4.7	74.2	83.7	12.4	13.4	63.11
		975	7.67	1686	0.670	46.0	53.0	1.0	17.2	0.5	8.1	72.4	1.8	71.7	73.2	2.4	25.9	84.26
		900	7.82	2142	0.140	47.3	51.7	1.0	3.6	25.6	26.9	27.7	16.2	11.5	27.6	64.1	24.4	6.09
		930	7.84	2160	0.176	46.4	52.6	1.0	5.4	17.6	29.2	34.6	13.2	14.7	27.7	50.2	35.1	11.40
131	同 上 33号C 10cc	960	7.24	2118	0.299	46.6	52.4	1.0	8.4	17.5	27.4	41.4	5.3	25.2	52.7	50.2	24.6	24.00
		989	7.66	2098	0.364	46.2	52.8	1.0	9.5	11.8	24.1	49.8	4.8	31.2	51.1	38.9	29.9	32.07
		1018	7.53	2063	0.451	46.3	52.7	1.0	11.7	9.6	20.1	51.9	6.7	39.2	57.9	32.3	28.5	35.17
		855	8.06	1646	0.335	46.1	52.9	1.0	11.9	17.7	18.0	44.6	7.8	36.7	81.0	54.6	8.7	27.46
132	同 上 35号b ₂ 10cc	890	7.74	1580	0.466	46.3	52.7	1.0	15.8	10.4	18.6	54.0	1.2	52.9	81.1	34.7	12.4	57.62
		920	7.96	1624	0.586	45.9	53.1	1.0	17.4	5.2	13.2	63.1	1.1	65.2	81.1	19.6	15.2	73.21
		948	7.82	1596	0.643	45.7	53.3	1.0	18.2	4.0	10.7	66.0	1.1	73.1	87.2	16.1	10.8	77.85
		962	7.32	1495	0.592	45.8	53.2	1.0	17.3	3.3	9.3	69.0	1.1	71.8	86.5	14.3	13.9	79.17
133	同 上 35号b ₄ 10cc	842	7.93	1949	0.223	47.5	51.5	1.0	7.0	25.7	19.1	28.9	19.3	20.0	76.0	73.4	6.6	10.23
		875	8.16	2010	0.345	47.5	51.5	1.0	10.4	21.9	23.9	39.1	4.7	30.0	86.3	65.3	4.7	25.98
		908	7.92	1821	0.489	46.2	52.8	1.0	14.8	13.7	19.5	51.7	0.3	48.2	87.5	44.8	7.0	53.05
		940	8.73	2006	0.649	46.0	53.0	1.0	15.4	8.6	15.0	59.3	1.7	58.4	86.7	32.6	9.0	58.64
134	同 上 35号b ₆ 10cc	972	7.88	1810	0.696	46.0	53.0	1.0	17.1	4.1	11.8	65.4	1.6	69.3	83.1	16.6	14.1	73.12
		839	8.34	1485	0.353	47.5	51.5	1.0	13.6	9.6	29.7	45.1	2.0	41.4	91.8	50.2	8.4	52.10
		880	7.24	1772	0.509	47.0	52.0	1.0	15.1	11.1	19.6	52.6	1.6	52.0	84.2	38.2	9.8	53.48
		920	7.29	1736	0.600	48.6	50.4	1.0	16.1	6.0	13.0	63.6	1.3	59.0	75.7	22.0	48.5	48.31
135	Al ₂ O ₃ 硫酸アルミニウム より製造 38号s 10cc	960	7.07	1683	0.626	48.7	50.3	1.0	17.7	4.1	10.8	66.1	1.3	63.4	74.4	14.8	21.8	75.52
		875	10.05	2074	0.049	40.0	59.0	1.0	1.7	28.7	41.6	22.0	6.0	5.0	13.9	84.4	10.6	4.21
		924	8.14	2036	0.114	39.9	59.1	1.0	4.1	26.1	26.5	26.8	16.5	11.5	38.5	70.4	18.1	9.98
		929	8.38	2095	0.283	48.5	50.5	1.0	11.7	15.8	20.9	46.5	5.1	23.1	64.9	46.7	30.2	32.33
136	同 上 38号s 10cc	970	8.84	2209	0.577	48.2	50.8	1.0	14.6	11.4	16.6	54.8	2.6	45.0	69.9	35.2	19.8	48.73
		995	7.97	1992	0.570	49.7	49.3	1.0	14.4	10.9	16.7	55.0	3.0	47.8	74.8	36.1	16.1	47.85
		840	7.96	1895	0.166	48.7	50.3	1.0	5.8	18.8	28.4	35.4	11.6	14.9	29.1	48.7	36.4	12.62
		875	7.30	1738	0.319	48.5	50.5	1.0	9.9	16.8	26.9	43.5	2.9	31.4	68.1	53.3	15.3	31.71
137	同 上 38号s 10cc	915	7.44	1771	0.411	48.6	50.4	1.0	12.4	11.1	23.0	47.2	6.3	39.6	61.7	35.4	25.0	35.75
		945	8.06	1919	0.495	48.6	50.4	1.0	12.2	6.1	16.0	59.4	6.3	44.0	56.4	21.9	34.1	31.05
		970	7.77	1856	0.592	48.6	50.4	1.0	13.7	3.0	12.2	67.4	3.7	54.5	62.0	12.1	33.4	59.18
		833	5.20	1182	0.167	47.5	51.5	1.0	11.3	13.0	23.5	49.7	2.5	24.7	58.2	40.2	35.1	40.18
138	Al ₂ O ₃ 塩化アルミニウム より製造 35号b ₄ 9.9cc	867	5.22	1188	0.344	47.9	51.1	1.0	14.7	6.4	17.2	59.4	2.3	50.0	64.0	21.8	28.2	59.58
		910	4.68	1063	0.364	47.8	51.2	1.0	15.3	1.6	12.2	67.2	3.7	59.4	63.4	6.4	34.2	65.59
		945	4.42	1004	0.273	47.1	51.9	1.0	12.6	0.6	11.2	71.8	3.8	47.9	49.5	2.3	49.8	63.27
		995	4.73	1076	0.268	47.5	51.5	1.0	11.4	0.5	8.7	73.5	5.9	43.7	44.4	1.8	54.5	50.08
139	同 上 35号b ₆ 10cc	840	10.65	2394	0.235	47.8	51.2	1.0	6.1	19.6	26.8	34.1	13.4	17.0	37.5	5.5	77.5	12.09
		880	10.64	2378	0.346	47.8	51.2	1.0	8.2	14.7	27.7	45.7	3.7	25.3	46.6	45.6	29.1	28.04
		910	10.01	2250	0.461	46.9	52.1	1.0	10.6	7.8	22.6	51.4	7.6	36.2	49.4	26.7	37.1	34.96
		943	10.39	2336	0.564	46.7	52.3	1.0	11.5	3.1	18.4	60.1	6.9	42.9	48.5	11.5	45.6	36.91
140	Al ₂ O ₃ 硫酸アルミニウム より製造 39号 10cc	990	10.48	2356	0.573	46.9	52.1	1.0	11.5	2.5	18.9	60.8	6.3	43.0	47.4	9.4	47.6	45.07
		857	8.46	1880	0.344	48.8	50.2	1.0	10.7	20.5	25.5	43.2	0.1	31.2	76.9	59.4	9.4	35.46
		883	8.77	1948	0.465	48.6	50.4	1.0	13.1	17.3	21.0	48.4	0.2	40.7	88.1	53.7	5.6	44.86
		910	7.69	1708	0.531	48.7	50.3	1.0	15.7	10.8	15.4	56.8	1.3	53.0	83.4	36.5	10.5	56.16
141	Al ₂ O ₃ 硫酸アルミニウム より製造 40号 20cc	938	7.63	1696	0.645	48.4	50.6	1.0	1									

次に触媒38号に関する実験結果、即ち実験番号 135, 136, 137 について、同様な線図を画いてみると第2図に示したとおりである。この図によれば、実験範囲内の S.V. の大

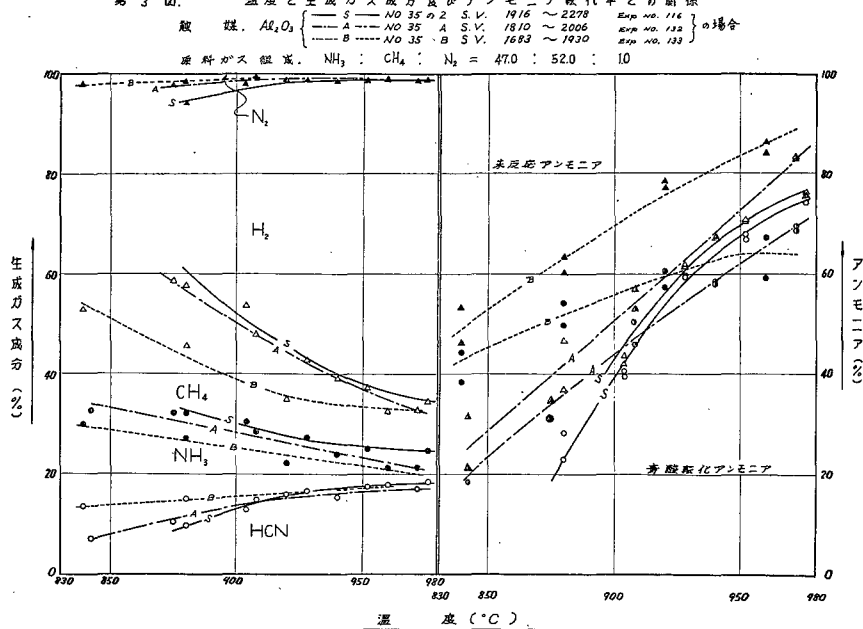


小何れの場合においても、分解アンモニア量が、他の種類の触媒を用いた場合に比較して顕著に大きくなっていることに気付かざるを得ない。

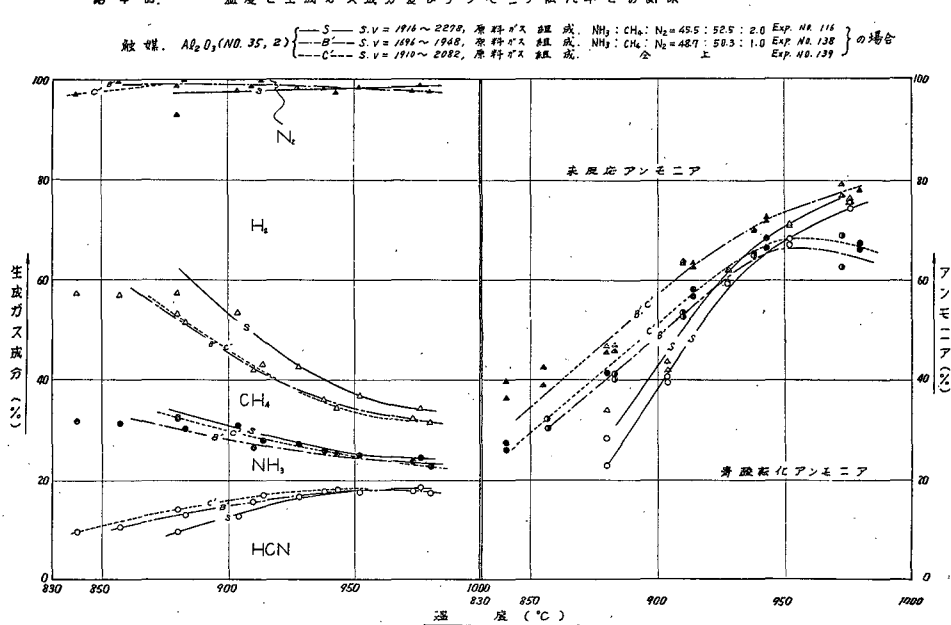
即ちこの結果の判定によれば、硫酸アルミニウムをアルミナ触媒の原料とすることは、適当でない様である。なお実験番号140の実験において記録されている様に、硫酸アルミニウムを原料とした場合には、触媒製造時において、触媒中に包蔵され易い硫酸アンモン等の硫酸塩の洗滌、放出が完全に行われてない限り、生成ガス中に硫化水素その他の硫黄化合物を発生し、爾後の処理乃至結果等を悪化せしめ易いから、特に留意しなければならない厄介さが伴う訳である。

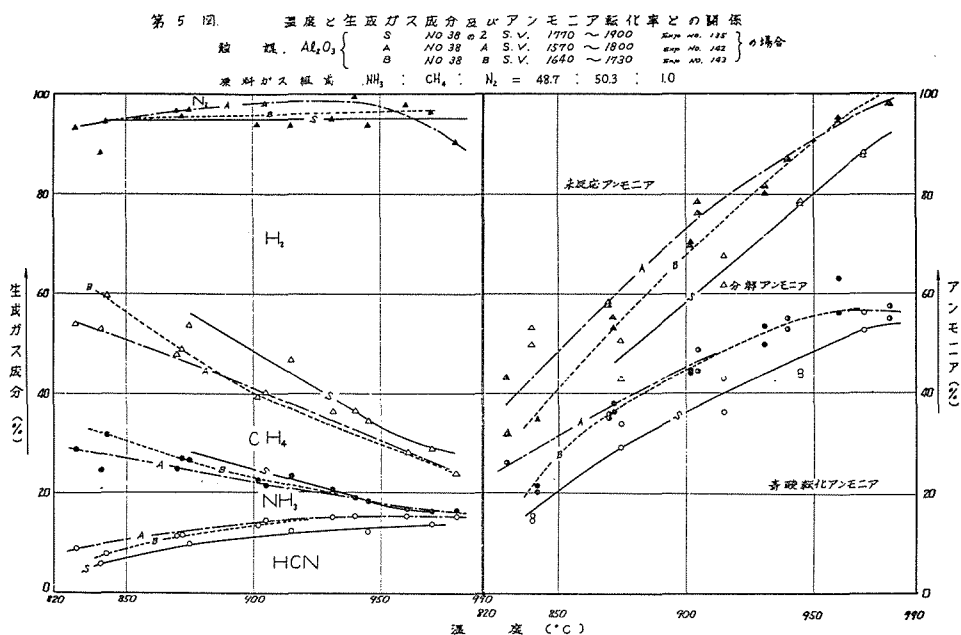
次に触媒35号について、同様な線図を求めてみると、第3図のとおりである。第3図中の S (実験番号116, 第1表中には掲げてない)は製造後の後処理を行わなかった触媒に関する結果である。即ちこの図によれば、塩化アルミニウムをアルミナ触媒の原料に撰定した場合には、分解アンモニアの比率が極めて低く、能率的な触媒であることが看取出来る。なおこの触媒についても、沸騰水処理が触媒能を増加せしめ、低温度操作の青酸得率の向上をもたらしていることを明かに認め得るものである。結局本反応用アルミナ触媒の製造原料としては、塩化アルミニウムが好適であるものと判定される所であり、なお触媒製造乃至使用の全期間において、臭素その他のハロゲン物質又はその化合物による処理乃至その関与経歴によって、アルミナ触媒の価値向上を図りうることを実験によって確かめたが、ここには記載を避け、後日に譲ることとする。なお触媒35号に関しては第4図、触媒38号に関しては第5図に、それぞれ掲げた線図を画きうる訳であり、所謂沸騰水処理に基く熟成の効用を看取出来るであろう。

第3図. 温度と生成ガス成分及びアンモニア転化率との関係



第4図. 温度と生成ガス成分及びアンモニア転化率との関係





b), アンモニア・ガスの吸着実験

i), 実験装置ならびに操作

実験装置として大島・福田式熱天秤を改造したものを用いた。又アンモニアガスはボンベから取出し、乾燥した後に使用に供した。吸着圧力は大気圧、温度は室温及び高温において行った。なお実験装置ならびに操作に関する叙述は、本紀要所載の他の報文「シリカゲルによるアンモニア及び青酸ガス吸着について」に記載してあるので、ここでは省略する。

ii), 実験結果

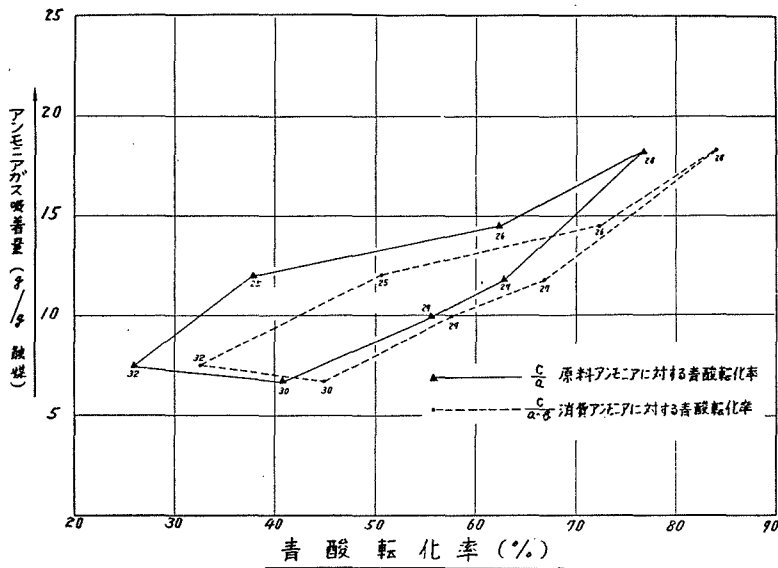
多くの実験を行ったが、触媒能の試験されているアルミナ・ゲルに関して、室温、大気圧下で行った吸着試験結果を拾い、一方当該ゲルを触媒として青酸合成実験を行った場合の青酸得率を取上げ、両者の関係を線図に表わすと第6図のとおりである。図中の数字は触媒番号を示すものであり、30号触媒は第1表に掲げてあるものと一致し、その他の数字で表わされている触媒についての青酸合成実験結果は、第1表に記載以外の未発表のものであるが、それらの結果を活用し、以て触媒能と吸着能との関連性の有無や、その程度を求める目的に供したものである。

なお青酸転化率の説明に用いられている a , b , c について説明すると、 a は原料アンモニア、 b は生成ガス中に検出された未反応アンモニア、 c は青酸へ転化したアンモニアをそれぞれ示すものである。

iii), 実験結果に対する考察

第6図を検討するに、1), アルミナ・ゲルのアンモニア・ガス吸着能と青酸合成用触媒能との両者の間には、若干の関連性のあることを明かに認めうるが、併しこれら両者の関係は比例する様な密接な関係を示す迄には至ってない。2), 青酸合成用触媒として性能の勝れているものは、実験の範囲内では、必ずといってよい程、アンモニア・ガス吸着能の勝れているものである。従て青酸合成用触媒としての適否判定法として、アンモニア・ガ

第6図 触媒のガス吸着能と青酸合成触媒能との関係



スの吸着能大小決定試験を推奨しうるものと判断された。

因に上記の結論は硝酸アルミニウム水溶液とアンモニア水とから造った一聯のアルミナゲルに関する観察であって、若し種々な製造法、例えば硝酸塩、硫酸塩、塩化物の各水溶液とアンモニア水とからそれぞれ造った各種のアルミナゲルの総括的触媒能の判定法としては無理である様な結果が、別に実験によって得られていることを念のため、附記する。

Ⅲ 総 括

1), 本報告はメタン・アンモニア法による青酸合成用触媒たるアルミナ・ゲルの製造法について、製法の相違と吸着能の大小関係等を求め、併せて触媒能大小の判定法としてのアンモニア・ガス吸着能試験の結果を録するものである。

2), アルミニウムの硝酸塩、硫酸塩、塩化物の各水溶液とアンモニア水とから、沈澱法によって造ったアルミナ・ゲル中、塩化物から出発したものはアンモニア分解率が少く、最適であるものと判定された。これに反して、硫酸塩から出発したものはアンモニア分解率が大きく、なお硫化水素発生等の不便もあって、その採用は適当でないものと判定された。

3), アルミナ・ゲルを沸騰水中で熟成すると、青酸合成触媒能を向上せしめうる事が判った。

4), 青酸合成触媒能の大きいアルミナ・ゲルはアンモニア・ガスの吸着能も亦大きいので、従て青酸合成炉に装備する前に、一応アンモニア・ガスの吸着能試験を行い、標準品の場合と比較しておくことは、爾後行われる青酸合成作業の成功を確約せしめる合理的な手段であるものと確められた。

附記、本研究を行うに当って、山形県および東洋高圧工業株式会社から研究費の交付を受けた。なお青酸合成試験に寒河江文子、星護、対馬道治3氏の熱心な協力を得た。又アンモニア・ガスの吸着試験には学生中村誠一、宮沢憲男両君の熱心な協力を得た。ここに特記して感謝の意を表する次第である。

(昭和33年9月17日受理)

Hydrogen Cyanide from Ammonia and Methane. II. Relation between the Manufacturing Condition and the Catalytic Activity of Alumina Gel

Kazuo SASAKI, Itsuro TAKEDA and Eiji ENDO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Among nitrate, sulphate and chloride of aluminium, the last, i. e. aluminium chloride, was found to be the most suitable to make the hydrogen cyanide synthetic catalyst of alumina made of both aq. solution of the above mentioned salt and aq. ammonia, as the decomposition rate of ammonia was low, while aluminium sulphate was unsuitable to be adopted as catalyst, as the alumina gel made of this compound decomposed a considerable amount of ammonia and hydrogen sulphide was produced in the process.

By means of "aging" in hot water for several hours, catalytic activity changed favourably for increasing hydrogen cyanide yield.

To explain the relation between the adsorptive power of ammonia gas as "adsorbent" and the catalytic activity to synthesize hydrogen cyanide as "catalyst," the alumina gel was examined, and was found to have excellent catalytic activity as well as superior adsorptive power. Therefore it was confirmed that to carry out, beforehand, adsorption examination with ammonia and compare the results with those of standard catalysts was a good means of securing a successful hydrogen cyanide synthetic process.